

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002367

International filing date: 09 February 2005 (09.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-032203  
Filing date: 09 February 2004 (09.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

09. 2. 2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 9 日

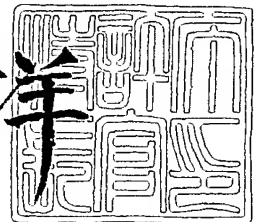
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 3 2 2 0 3  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 4 - 0 3 2 2 0 3 ]

出 願 人  
Applicant(s): 三 菱 化 学 株 式 会 社

2 0 0 5 年 3 月 1 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 2 3 7

【書類名】 特許願  
【整理番号】 J11178  
【提出日】 平成16年 2月 9日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 A61K 7/075  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内  
    【氏名】 與田 祥也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学科学技術研究センター内  
    【氏名】 宮村 裕子  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005968  
    【氏名又は名称】 三菱化学株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100103997  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 長谷川 暁司  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 035035  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) と、カチオン性基を有するビニル系単量体 (B) とを含む単量体混合物の共重合体に相当する構造を有する水溶性樹脂。

## 【請求項 2】

水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) が、式 (1) で表わされるものである請求項 1 に記載の水溶性樹脂。

## 【化 1】



(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}^2$  は水素原子または炭素原子数 1～4 のアルキル基、ヒドロキシアルキル基を表す。 $a$  は 1～4 の整数を表す。)

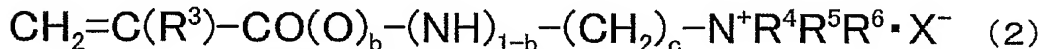
## 【請求項 3】

水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) がヒドロキシエチルアクリルアミドまたはヒドロキシエチルメタクリルアミドである請求項 1 または 2 に記載の水溶性樹脂。

## 【請求項 4】

カチオン性基を有するビニル系単量体 (B) が、式 (2) で表わされるものである請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の水溶性樹脂。

## 【化 2】



(式中、 $\text{R}^3$  は水素原子又はメチル基を表わし、 $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  はそれぞれ独立して炭素原子数 1～24 のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表わし、 $\text{R}^6$  は水素原子、炭素原子数 1～24 のアルキル基、アリール基、アラルキル基又は  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}^7\text{R}^8\text{R}^9\cdot\text{Y}^-$  を表わし、 $\text{R}^7\sim\text{R}^9$  はそれぞれ独立して炭素原子数 1～24 のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表わす。 $\text{X}^-$  及び  $\text{Y}^-$  は、それぞれ独立して陰イオンを表わす。 $b$  は 0 又は 1 を表わす。 $c$  は 1～10 の整数を表わす。)

## 【請求項 5】

水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) に相当する構造単位の含有量が共重合体中の 20～90 重量%であり、カチオン性基を有するビニル系単量体 (B) に相当する構造単位の含有量が共重合体中の 10～80 重量%である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の水溶性樹脂。

## 【請求項 6】

重量平均分子量が 5,000 以上、5,000,000 以下である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の水溶性樹脂。

## 【請求項 7】

水溶性樹脂の溶解度が 5 重量%濃度で水に溶解することを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の水溶性樹脂。

## 【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の水溶性樹脂を含有する毛髪化粧料。

## 【請求項 9】

更にアニオン界面活性剤を含有する請求項 8 に記載の毛髪化粧料。

## 【請求項 10】

水溶性樹脂 0.05～5 重量%及びアニオン界面活性剤 5～40 重量%を含有する水溶液である請求項 9 に記載の毛髪化粧料。

## 【請求項 11】

更にシリコン油を含むことを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の毛髪化粧料。

## 【請求項 12】

更にカチオン界面活性剤を含むことを特徴とする請求項 9 または 11 に記載の毛髪化粧料



。

特願 2 0 0 4 - 0 3 2 2 0 3

ページ： 2/E

出証特 2 0 0 5 - 3 0 2 3 7 7 2

## 【書類名】明細書

【発明の名称】水溶性樹脂及びこれを含有する毛髪化粧料

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は水溶性樹脂に関するものであり、特にアニオン界面活性剤を含有する毛髪化粧料に用いたときに、この毛髪化粧料で処理された毛髪に、濯ぎの際の良好な指通り性、及び乾燥後のなめらかさ、サラサラ感等のコンディショニング効果を与える水溶性樹脂に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

シャンプー、リンス、トリートメント剤、セット剤などの毛髪化粧料には、洗髪時の濯ぎの際の指通り性、洗浄後の毛髪の櫛通り性や柔軟性その他の感触性を改良するために、コンディショニング剤が配合されている。例えばシャンプーにはコンディショニング剤として、カチオン化ヒドロキシセルロース、カチオン化グアーガム、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド・アクリルアミド共重合体等を配合することが知られている。

## 【0003】

しかしながら、カチオン化ヒドロキシセルロース等を配合したシャンプーは、濯ぎの際の指通り性は良いものの、乾燥後の毛髪がごわついたかたい感触となる場合がある。そのため、これを改良するためにオイルの添加や併用する界面活性剤などが検討されている。なかでも、シリコン油を添加することにより乾燥後の感触は大きく変化することが知られている（例えば、特許文献1参照）。

## 【0004】

また、コンディショニング剤は毛髪に吸着することが必須であるため、適度な吸着性をもちつつ、濯ぎ時に洗い流されることなくコンディショニング効果を持続し、べたつき感、ぬるつき感を改良したコンディショニング剤としてアミノ酸変性カチオン化ポリマーが提案されている（例えば、特許文献2参照）。

【特許文献1】特開2003-212733号公報

【特許文献2】特開2003-34704号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、本発明者等の検討によると更に高いコンディショニング効果を求められる場合があった。また、毛髪化粧料にシリコン油を添加する場合も、毛髪に十分な量のシリコン油を付着させるためには、カチオン化ヒドロキシエチルセルロース等を多く添加する必要があるため、同時にゴワツキ感も与えてしまう場合があった。また、脱色、染毛等で傷んだ毛髪（以下「ダメージ毛」と記す場合がある）の場合、シリコン油の吸着量が少なくなる場合があり、十分なコンディショニング効果が得られなかった。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明者等は上記課題に鑑み、鋭意検討した結果、水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体と、カチオン性基を有するビニル系単量体の共重合体に相当する構造を有する水溶性樹脂を含有する毛髪化粧料が、良好なコンディショニング効果を示し、またシリコン油を併用した場合シリコン油の吸着量が増えることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明の要旨は、水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体（A）と、カチオン性基を有するビニル系単量体（B）とを含む単量体混合物の重合体に相当する構造を有する水溶性樹脂に存する。

## 【0007】

さらに本発明のもう一つの要旨は、上記水溶性樹脂と、アニオン界面活性剤、及び水を含む毛髪化粧料に存する。

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明に係わる水溶性樹脂及びアニオン界面活性剤を配合した毛髪化粧料は、洗髪時の濯ぎの際の良好な指通り性、乾燥後のなめらかさ、サラサラ感等のコンディショニング効果が優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

## 【0009】

本発明に係る水溶性樹脂は、水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) と、カチオン性基を有するビニル系単量体 (B) とを含む単量体混合物の共重合体に相当する構造を有する。水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) としては、式 (1) で表されるヒドロキシアルキル (メタ) アクリルアミド系 (ここで「(メタ) アクリル」は、アクリル及びメタクリルを表す) の単量体を用いるのが好ましい。

## 【0010】

## 【化1】



## 【0011】

(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}^2$  は水素原子または炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、ヒドロキシアルキル基を表す。 $a$  は 1 ~ 4 の整数を表す。)

式 (1) で表される水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) としては、N-ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、N-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド等のN-ヒドロキシアルキル (メタ) アクリルアミド類が挙げられる。なかでも単量体の水への溶解性、及び得られた重合体の水への溶解性が高いことからN-ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミドが好ましい。

## 【0012】

水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) に相当する構造単位は、共重合体中の 20 ~ 90 重量% が好ましい。更に好ましくは 30 ~ 80 重量%、特に好ましくは 40 ~ 70 重量% である。水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) に相当する構成単位は、アミド結合部分に由来する水素結合の作用により、毛髪に吸着する効果が増大すると考えられる。

## 【0013】

また、毛髪化粧料にアニオン界面活性剤を併用する場合、該アニオン界面活性剤と本発明の水溶性樹脂との複合体が形成され、洗髪や濯ぎの際にこの複合体が析出し、毛髪に付着すると考えられるが、本発明の水溶性樹脂では、共重合体中のカチオン性基を有するビニル系単量体 (B) に相当する構造単位と、併用されているアニオン界面活性剤とがコンプレックスを形成した後も、水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) に相当する構成単位の有する親水性により共重合体の水溶性が保たれる。

## 【0014】

水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) に相当する構成単位が、共重合体中の 20 重量% 未満では、上記理由により毛髪等への吸着力が低下し、乾燥後のなめらかさ、サラサラ感が低下する場合がある。90 重量% 超過では、カチオン性基を有するビニル系単量体 (B) に相当する構成単位の含量が低下し、アニオン界面活性剤と十分なコンプレックスを形成できなくなるため、毛髪への吸着量が低下し、濯ぎ時のなめらかさ等が低下する場合がある。

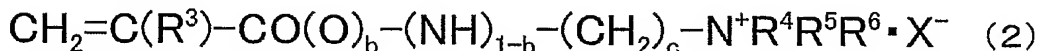
## 【0015】

カチオン性基を有するビニル系単量体 (B) としては、N, N-ジメチル-N, N-ジアリルアンモニウムクロライド等のジアリル系 4 級アンモニウム塩や、N-メタクリロイルオキシエチル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド等の (メタ) アクリルエステル系 4 級アンモニウム塩や、N-メタクリロイルアミノプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド等の (メタ) アクリルアミド系 4 級アンモニウム塩、L-

アルギニンとグリシジルメタクリレートの反応物等のアミノ酸系のカチオン種などが例示できるが、特に式(2)で表される(メタ)アクリル系4級アンモニウム塩単量体が、本発明の効果が高いので好ましい。

【0016】

【化2】



【0017】

(式中、 $\text{R}^3$ は水素原子又はメチル基を表わし、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ はそれぞれ独立して炭素原子数1~24のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表わし、 $\text{R}^6$ は水素原子、炭素原子数1~24のアルキル基、アリール基、アラルキル基又は $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}^7\text{R}^8\text{R}^9\cdot\text{Y}^-$ を表わし、 $\text{R}^8\sim\text{R}^9$ はそれぞれ独立して炭素原子数1~24のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表わす。 $\text{X}^-$ 及び $\text{Y}^-$ は、それぞれ独立して陰イオンを表わす。 $b$ は0又は1を表わす。 $c$ は1~10の整数を表わす。)

式(2)で表わされるカチオン性基を有するビニル系単量体のいくつかを例示すると、N-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N-エチル-N, N-ジメチルアンモニウム=モノエチル硫酸塩、N-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N, N, N-トリエチルアンモニウム=モノエチル硫酸塩、N-[3-{N'-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N', N'-ジメチルアンモニウム}-2-ヒドロキシプロピル]-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-[3-{N'-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N', N'-ジエチルアンモニウム}-2-ヒドロキシプロピル]-N, N, N-トリエチルアンモニウムクロライド等のカチオン性基を有する(メタ)アクリル酸エステル類; N-(メタ)アクリロイルアミノプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-(メタ)アクリロイルアミノプロピル-N-エチル-N, N-ジメチルアンモニウム=モノエチル硫酸塩、N-(メタ)アクリロイルアミノプロピル-N, N-ジエチル-N-メチルアンモニウムクロライド、N-(メタ)アクリロイルアミノプロピル-N, N-ジエチル-N-メチルアンモニウム=モノメチル硫酸塩、N-[3-{N'-(メタ)アクリロイルアミノプロピル-N', N'-ジメチルアンモニウム}-2-ヒドロキシプロピル]-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-[3-{N'-(メタ)アクリロイルアミノプロピル-N', N'-ジエチルアンモニウム}-2-ヒドロキシプロピル]-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性基を有する(メタ)アクリルアミド類等が挙げられる。

【0018】

なかでも、N-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-(メタ)アクリロイルアミノプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライドが好ましく用いられ、特にN-(メタ)アクリロイルアミノプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライドが好ましい。

また、カチオン性基を有するビニル系単量体(B)の共重合体に相当する構造は、式(3)で表されるカチオン性基を有するビニル系単量体の前駆体を共重合させた後に、カチオン化剤により、対応するカチオン基を有する構造に変換することにより得ることができる。

【0019】

【化3】



【0020】

(式中、 $\text{R}^3\sim\text{R}^5$ 、 $b$ 、 $c$ は前記と同義である。)

カチオン性ビニル単量体前駆体としては、例えば、N-(メタ)アクリロイルオキシエ



チルーN, N-ジメチルアミン、N-(メタ) アクリロイルオキシエチルーN, N-ジエチルアミン等の三級アミンを有する(メタ) アクリル酸エステル類; N-(メタ) アクリロイルアミノプロピルーN, N-ジメチルアミン、N-(メタ) アクリロイルアミノプロピルーN, N-ジエチルアミン等の三級アミンを有する(メタ) アクリルアミド類などが挙げられる。

#### 【0021】

カチオン化剤としては、メチルクロリライド等のアルキルハライド及び3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルーN, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン基含有カチオン化剤等が挙げられる。カチオン化反応は、例えば、重合体の溶液にカチオン化剤を添加し、20~100℃、1~20時間の条件で行うことができる。

なお、カチオン性ビニル単量体又はその前駆体は、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0022】

共重合体中のカチオン性基を有するビニル系単量体(B)に相当する構造単位は、10~80重量%であることが好ましい。更に好ましくは20~70重量%、特に好ましくは30~60重量%である。このカチオン性基を有するビニル系単量体(B)に相当する構造単位は、毛髪化粧料中でアニオン界面活性剤が併用された場合、これとコンプレックスを形成し、共重合体を毛髪に付着しやすくするものと考えられる。カチオン性基を有するビニル系単量体(B)に相当する構造単位が10重量%未満では、アニオン界面活性剤と十分なコンプレックスを形成できなくなるため、洗髪時の濯ぎ時になめらかさが低下する場合がある。80重量%超過では、水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体(A)に相当する構成単位が減少し毛髪等への吸着力が低下するため、乾燥後のなめらかさ、サラサラ感が低下する場合がある。

#### 【0023】

共重合体中には、更に他のビニル系単量体に由来する構造単位を含有させてもよい。但し、共重合体中にアニオン性の官能基が存在すると前述のアニオン界面活性剤とのコンプレックス形成の障害となる場合があるので、アニオン性の官能基の少ないものが好ましく、これを実質的に含まないものであれば更に好ましい。他のビニル系単量体としては、炭素原子数1~22のアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステルや、炭素原子数1~22のアルキルアミンと(メタ)アクリル酸とのアミド、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール等と(メタ)アクリル酸とのモノエステル、更にはこのモノエステルの水酸基がメタノールやエタノール等でエーテル化されたエステル、(メタ)アクリロイルモルホリンなどのノニオン性単量体や、ベタイン基含有(メタ)アクリルエステル、ベタイン基含有(メタ)アクリルアミドなどの両性単量体、アミノオキシド基含有(メタ)アクリルエステル、アミノオキシド基含有(メタ)アクリルアミドなどの半極性単量体、などが挙げられる。

#### 【0024】

他のビニル系単量体に由来する構造単位の含有量は、水溶性樹脂の溶解性、コンディショニング効果を阻害しない範囲で含有させることができる。したがって、共重合体中の30重量%以下が好ましい。

共重合体中の水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体(A)に相当する構成単位、カチオン性基を有するビニル系単量体(B)に相当する構成単位、およびその他ビニル系単量体に由来する構成単位の含有量は、水酸基やアミド結合部位のIR吸収や、水酸基やアミド結合部位、カチオン基に隣接するメチル基の<sup>1</sup>H-NMR、あるいはそれらの<sup>13</sup>C-NMR等により測定することが出来る。

#### 【0025】

本発明の水溶性樹脂は、常温、すなわち25℃で、5重量%濃度の水溶液を形成し得るもの、すなわち、5重量%濃度の水溶液の透過率(550nm)が80%以上あり、水溶液が均一かつ安定のものであるのが好ましい。

本発明に係る水溶性樹脂は、それぞれの構成単位を与える単量体又はその前駆体を混合

し、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の方法により共重合させた後、必要に応じてカチオン化反応を行うことにより製造することができる。

#### 【0026】

重合反応は親水性溶媒中で行うのが好ましい。親水性溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール等のアルコール系溶媒、水等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。通常はアルコール系溶媒又は水を用いる。

#### 【0027】

重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プリピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化化合物、過硫酸塩、又はそのレドックス系など、特に限定することなく用いることができる。重合開始剤は全単量体に対して、通常は0.01~5重量%の範囲で用いる。

#### 【0028】

重合反応は、通常は窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で、30~120℃、好ましくは40~100℃で1~30時間行えばよい。重合終了後は、生成した共重合体を、溶媒留去、貧溶媒の添加など適宜の手段で反応液から単離する。この共重合体はそのまま、又は更に精製して本発明に係る毛髪化粧料の製造に用いることができる。精製は再沈澱、溶媒洗浄、膜分離など、適宜の手段を必要に応じて組み合わせて行うことができる。

#### 【0029】

本発明の共重合体の重量平均分子量は5,000以上、5,000,000以下が好ましい。より好ましくは10,000以上、2,000,000以下、更に好ましくは20,000以上1,000,000以下である。重量平均分子量が5,000未満では、すぎ時の感触が悪化しコンディショニング効果が低下する場合がある。5,000,000を上回ると粘度が高くなりすぎて製造上取り扱いが困難となる場合がある。共重合体の重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(例えば、展開溶媒として、水/メタノール/酢酸/酢酸ナトリウムを用いる)により測定することができる。

#### 【0030】

本発明の毛髪化粧料は、上記の方法で得られた水溶性樹脂を処方系内に所要量配合することにより調製することができる。毛髪化粧料中に含有される他の成分は特に限定されず、本発明の目的、効果を阻害しない範囲で配合することが可能である。具体的には、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、本発明の水溶性樹脂以外の水溶性高分子、カチオン性高分子、アニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子、油分、パール化剤等である。

#### 【0031】

例えば、シャンプー等に用いる場合は、上記方法で得られた水溶性樹脂を水に溶解させることにより調製することができる。この場合のアニオン界面活性剤の濃度としては、5~40重量%が好ましく、更に好ましくは10~30重量%である。また、水溶性樹脂の濃度としては、0.05~5重量%が好ましく、更に好ましくは0.1~1重量%である。アニオン界面活性剤及び水溶性樹脂を上記濃度範囲とすることにより、得られた毛髪化粧料中にアニオン界面活性剤と水溶性樹脂との複合体が形成され、洗髪や濯ぎの際にこの複合体が析出し、毛髪に付着することにより良好な指通り性を与える。

#### 【0032】

アニオン界面活性剤の濃度が5重量%未満では、毛髪化粧料としての機能を発揮できないことがあり、逆に40重量%超過では粘度が高くなり扱い難くなる場合がある。水溶性

樹脂の濃度が0.05重量%未満ではコンディショニング効果を発現できず指通り性等が低下する場合があります、逆に5重量%超過では、乾燥後の髪に違和感が感じられることがある。

#### 【0033】

アニオン界面活性剤としては、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、ポリオキシエチルアルキルエーテル硫酸エステル塩、パラフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、N-アシル- $\beta$ -アラニン塩、N-アシルグルタミン酸塩、アシルメチルタウリン酸塩等の毛髪化粧料に常用されているものを用いればよい。これらのアニオン界面活性剤の対イオンとしては、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。なお、アニオン界面活性剤は複数種を併用してもよい。

#### 【0034】

毛髪化粧料中に配合することのできる、その他の任意成分を下記に例示する。

カチオン性界面活性剤として、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。カチオン界面活性剤を配合することにより感触を向上させることができる。

非イオン界面活性剤として、アルカノールアミド、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等が挙げられる。両性界面活性剤として、アルキルアミドプロピルベタイン、アルキルカルボキシベタイン、アルキルスルホベタイン等が挙げられる。

#### 【0035】

本発明の水溶性樹脂以外の水溶性高分子として、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等が挙げられる。カチオン性高分子として、カチオン変性セルロースエーテル誘導体、ポリジメチルジアリルアンモニウムハライド、ジメチルジアリルアンモニウムハライドとアクリルアミドのコポリマー等が挙げられる。また、アニオン性高分子として、アクリル酸誘導体（ポリアクリル酸及びその塩、アクリル酸・アクリルアミド・アクリル酸エチル共重合体及びその塩等）、メタクリル酸誘導体、クロトン酸誘導体等が、ノニオン性高分子として、アクリル酸誘導体（アクリル酸ヒドロキシエチル・アクリル酸メトキシエチル共重合体、ポリアクリルアミド等）、ビニルピロリドン誘導体（ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン・酢酸ビニル共重合体等）が、そして両性高分子として、塩化ジメチルジアリルアンモニウム誘導体（アクリルアミド・アクリル酸・塩化ジメチルジアリルアンモニウム共重合体、アクリル酸・塩化ジメチルジアリルアンモニウム共重合体等）等が挙げられる。

#### 【0036】

油分として、高級アルコール、シリコン油、オリーブ油、ホホバ油、流動パラフィン、脂肪酸アルキルエステル油等が挙げられる。なかでも、シリコン油を配合すると、乾燥後のサラサラ感が向上するため特に有効であり、シリコン油としては不揮発性のポリジメチルシロキサン類を使用することが望ましい。

パール化剤として、脂肪酸エチレングリコール等、懸濁剤としてはポリスチレン乳化物等が挙げられる。

#### 【0037】

その他の成分として、動植物の天然エキス及びその誘導体、塩化ナトリウム等の無機塩、可溶化剤（エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等）、保湿剤（グリセリン、ソルビトール、マルチトール、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ヒアルロン酸等）、酸化防止剤、高級脂肪酸、増粘剤、金属封鎖剤（エデト酸塩等）、pH調整剤、紫外線吸収剤、殺菌剤、防腐剤、色素、香料、起泡増進剤等が本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合できる。

#### 【実施例】

#### 【0038】

以下、本発明を実施例を用いて更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない

限り以下の実施例により限定されるものではない。

# <実施例 1>

## (共重合体 (1) の製造)

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素ガス導入管及び攪拌装置を備えた反応器に蒸留水 300 重量部、表 1 (共重合体 (1)) の単量体及び蒸留水 100 重量部の単量体混合液を滴下ロートに仕込み、反応器を窒素置換したのち 70℃まで加熱した。2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 0.5 重量部を反応器に投入後、単量体混合液を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後から 4 時間反応させたのち、80℃まで加熱して更に 2 時間反応させた。

## 【0039】

得られた共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (装置: 東ソー株式会社製、SC8010, SD8022, RI8020, CO8011, PS8010、カラム: 和光純薬工業株式会社 Wakopak (Wakobeads G-50)、展開溶媒: 水/メタノール/酢酸/酢酸ナトリウム=6/4/0.3/0.41) を用いて重量平均分子量の測定を行い、結果を表 1 に示した。

また、得られた共重合体の水溶性は、25℃で 5 重量%水溶液を調製し、その透過率 (550 nm、10 mm ガラスセル) を測定し、下記の規準に従って行った。結果を表 1 に示した。

○: 80%以上

△: 50%以上~80%未満

×: 50%未満

## 【0040】

### 【表 1】

表 1

共重合 体	単量体組成(重量部)									重量平均 分子量	水溶性
	単量体(B)					単量体(A)					
	DMC	DMA AAC	DMA MAC	DAD MAC	GMA Arg	HEAA	NMAA	DMA MAO	HEA		
(1)	20	—	—	—	—	80	—	—	—	450000	○
(2)	40	—	—	—	—	60	—	—	—	420000	○
(3)	60	—	—	—	—	40	—	—	—	360000	○
(4)	—	40	—	—	—	60	—	—	—	400000	○
(5)	—	—	40	—	—	60	—	—	—	300000	○
(6)	5	—	—	—	—	95	—	—	—	320000	○
(7)	90	—	—	—	—	10	—	—	—	500000	○
(8)	—	—	—	40	—	60	—	—	—	120000	○
(9)	—	—	—	—	40	60	—	—	—	280000	○
(10)	—	40	—	—	—	—	60	—	—	300000	○
(11)	—	—	40	—	—	—	—	60	—	320000	○
(12)	—	40	—	—	—	—	—	—	60	100000	○

## 【0041】

DMC: N-メタクリロイルオキシエチル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド

DMAA: N-アクリロイルアミノプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド

DMAA: N-メタアクリロイルアミノプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド

DAD: N, N-ジメチル-N, N-ジアリルアンモニウムクロライド

GMA: L-アルギニンとメタクリル酸グリシジルとの反応物

HEA: N-ヒドロキシエチルアクリルアミド

NMAA: N-メチロールアクリルアミド

DMAA: N-メタクリロイルアミノプロピル-N, N-ジメチルアミノオキシド

HEA:ヒドロキシエチルアクリレート

【0042】

(毛髪化粧料の調製)

表2に記載の樹脂として共重合体(1)を用い、この組成を有するシャンプーを調製した。調製は、まず、シリコン油以外を混合した後、その混合物にシリコン油を配合することにより行った。調製したシャンプーを用いて以下に述べる方法により、泡立ち、すすぎ時のなめらかさ、乾燥後のサラサラ感、乾燥後の柔軟性、シリコン油吸着量を評価した。

【0043】

【表2】

表2

処方	固形分としての重量%
樹脂	0.3
アニオン界面活性剤 *1	10
ラウロイルアミドプロピルベタイン	5
シリコン油 *2	2
マーコート 550 *3	0.5
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	1
蒸留水	残部(計 100)

\*1 ポリオキシエチレン(3) ラウロイルエーテル硫酸ナトリウム

\*2 シリコン油エマルション BY22029(東レダウコーニング社製;濃度 50%)

\*3 ジメチルジアリルアンモニウムハライドとアクリルアミドのコポリマー(メルク社製)

【0044】

(毛髪化粧料の評価)

上記の方法によって得られた毛髪化粧料を、後述の方法にて評価した。毛束として未処理毛を使用した際の評価結果を表4に示し、ダメージ毛を使用した際の評価結果を表5に示した。

【0045】

<実施例2~9>

(共重合体(2)~(9)の製造)

表1(共重合体(2)~(9))に記載の単量体組成を用いたこと以外は、共重合体(1)の製造と同様にして共重合体(2)~共重合体(9)を製造した。得られた共重合体の重量平均分子量を表1に示した。

(毛髪化粧料の調製及び評価)

実施例1に記載の方法と同様に、毛髪化粧料の調製及び評価を行った。評価結果を表3、表4に示す。

【0046】

<実施例10>

(共重合体(10)の製造)

表1(共重合体(10))に記載の単量体組成を用い、初期に反応器に入れる蒸留水量を500重量部としたこと以外は、共重合体(1)の製造と同様にして共重合体(10)を製造した。得られた共重合体の重量平均分子量を表1に示した。

(毛髪化粧料の調製及び評価)

実施例1に記載の方法と同様に、毛髪化粧料の調製及び評価を行った。評価結果を表3、表4に示す。

【0047】

<比較例1>

(共重合体(11)の製造)

表1(共重合体(11))に記載の単量体組成を用いたこと以外は、共重合体(1)の製造と同様にして共重合体(11)を製造した。得られた共重合体の重量平均分子量を表1に示した。

(毛髪化粧料の調製及び評価)

実施例1に記載の方法と同様に、毛髪化粧料の調製及び評価を行った。評価結果を表3、表4に示す。

【0048】

<比較例2>

(共重合体(12)の製造)

表1(共重合体(12))に記載の単量体組成を用いて、溶媒としてエタノールを使用し、重合開始剤としてジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレートを使用したこと以外は、共重合体(1)の製造と同様にして共重合体(12)を製造した。得られた共重合体は蒸留水を添加しエタノールを留去することにより水溶液にした。得られた共重合体の重量平均分子量を表1に示した。

(毛髪化粧料の調製及び評価)

実施例1に記載の方法と同様に、毛髪化粧料の調製及び評価を行った。評価結果を表3、表4に示す。

【0049】

<比較例3>

(毛髪化粧料の調製及び評価)

表2に記載の樹脂としてカチオン化ヒドロキシエチルセルロース(カルゴン社製:JR400)を用いたこと以外は、実施例1に記載の方法と同様に、毛髪化粧料の調製及び評価を行った。評価結果を表3、表4に示す。

【0050】

<比較例4>(標準)

(毛髪化粧料の調製及び評価)

表2に記載の樹脂を配合しなかったこと以外は、実施例1に記載の方法と同様に、毛髪化粧料の調製及び評価を行った。評価結果を表3、表4に示す。

【0051】

<評価方法>

各シャンプー組成物を、用意した毛束に塗布して下記項目をそれぞれ評価した。使用した毛束は、「未処理毛」として、「人毛黒髪(100%)根本揃え(未処理毛 10g×30cm);(株)ビューラックス」を使用した。また、「ダメージ毛」として「未処理毛」を下記のブリーチ処理したものを使用した。ブリーチ処理は、ブリーチ剤として(株)ミルボン製プロマテイスブレイブオキシタン6.0(過酸化水素6%クリーム);12g、(株)メロス化学製パウダーブリーチMR2;6gを混合したものを毛束1本に塗布し、30分放置したのち水洗し、更にポリオキシエチレン(3)ラウロイルエーテル硫酸ナトリウムを塗布して洗浄することにより行った。

【0052】

(1)泡立ち

毛束10gを40℃の流水で水を含ませた後、過剰な水分を落とし、シャンプー1gを塗布して泡立てる。このときの泡立ちの早さ及び生成した泡の細かさの程度を4段階で評価したて点数付けした。

+2: 標準試料(樹脂未添加品)に比べて泡立ちの早さ、生成した泡の細かさ共に優れる

+1: 標準試料に比べて泡立ちの早さ、生成した泡の細かさのどちらかが優れる

0: 標準試料と同程度

-1: 標準試料に比べて劣る

【0053】

## (2) すすぎ時のなめらかさ

泡立ち評価の後、40℃の流水中で毛束をすすいだときの指通りのなめらかさ及びそのなめらかさの持続具合を4段階で評価した。

- +2: 標準試料に比べてなめらかさに優れ、なめらかさが1分以上持続する
- +1: 標準試料に比べてなめらかさ、持続性のどちらかが優れる
- 0: 標準試料と同程度
- 1: 標準試料に比べて劣る

## 【0054】

## (3) 乾燥後のサラサラ感

すすぎ時のなめらかさ評価後の毛束を、23℃、60%RHの恒温室にて一晚乾燥させた後に、毛束のサラサラ感を4段階で評価した。

- +2: 標準試料に比べてサラサラ感が著しく優れる
- +1: 標準試料に比べてサラサラ感が優れる
- 0: 標準試料と同程度
- 1: 標準試料に比べて劣る

## 【0055】

## (4) 乾燥後の柔軟性

サラサラ感を評価した毛束にて、乾燥後の柔軟性を4段階で評価した。

- +2: 標準試料に比べてほとんどゴワツキを感じない
- +1: 標準試料に比べてゴワツキは少ないが若干感じられる
- 0: 標準試料と同程度
- 1: 標準試料に比べて劣る

## 【0056】

## (5) シリコン油吸着量

毛束10gを40℃の流水で30秒間濡らした後、水滴が落下しなくなるまで水を切り、シャンプー1gを塗布して櫛で1分間、100回とかして泡立てる。これを40℃の流水中で30秒間濯いだ後一晚乾燥させる。この処理を2回繰り返した後、毛髪に吸着したシリコン油を抽出して抽出液のNMR測定 ( $^1\text{H-NMR}$ により、 $\text{Si-CH}_3$ のHを定量)により吸着量を評価した。なお、抽出は毛束をクロロホルム/メタノール=4/1の溶媒に浸して超音波処理し、溶媒を減圧乾燥後、重クロロホルムに溶解し、内部標準としてテレフタル酸ジメチルを添加して濃度を求めた。

## 【0057】

【表 3】

表 3 未処理毛での評価結果

	樹脂 (表2中)	泡立ち	すすぎ時の なめらかさ	乾燥後の サラサラ感	乾燥後の 柔軟性	シリコン油 吸着量 (ppm)
実施例1	共重合体 (1)	+2	+1	+2	+2	500
実施例2	共重合体 (2)	+2	+1	+2	+2	700
実施例3	共重合体 (3)	+2	+1	+2	+1	680
実施例4	共重合体 (4)	+2	+2	+2	+2	800
実施例5	共重合体 (5)	+2	+2	+2	+2	750
実施例6	共重合体 (6)	+1	+1	+1	+2	400
実施例7	共重合体 (7)	+2	+1	+2	+1	420
実施例8	共重合体 (8)	+2	+1	+1	+1	350
実施例9	共重合体 (9)	+2	+1	+1	+1	350
実施例10	共重合体(1 0)	+2	+2	+1	+1	400
比較例1	共重合体(1 1)	+2	+2	+2	+2	700
比較例2	共重合体(1 2)	0	-1	-1	-1	280
比較例3	JR400	+2	+2	+1	-1	750
比較例4 (標準)	(無)	0	0	0	0	300

JR400: カチオン化ヒドロキシエチルセルロース

表中「(無)」は樹脂を配合しないことを表す。

【0058】



【表 4】

表5 ダメージ毛での評価結果

	樹脂 (表2中)	泡立ち	すすぎ時の なめらかさ	乾燥後の サラサラ感	乾燥後の 柔軟性	シリコン油 吸着量 (ppm)
実施例1	共重合体 (1)	+2	+1	+2	+2	200
実施例2	共重合体 (2)	+2	+1	+2	+2	300
実施例3	共重合体 (3)	+2	+1	+2	+1	250
実施例4	共重合体 (4)	+2	+2	+2	+2	400
実施例5	共重合体 (5)	+2	+2	+2	+2	300
実施例6	共重合体 (6)	+1	+1	+1	+1	120
実施例7	共重合体 (7)	+2	+1	+1	+1	150
実施例8	共重合体 (8)	+2	0	+1	+1	80
実施例9	共重合体 (9)	+2	+1	+1	0	90
実施例10	共重合体(1 0)	+2	0	+1	0	70
比較例1	共重合体(1 1)	+2	+1	0	+1	50
比較例2	共重合体(1 2)	0	-1	-1	-1	45
比較例3	JR400	+2	+1	0	-1	60
比較例4	(無)	0	0	0	0	50

## 【0059】

## &lt;結果の評価&gt;

- 1) 比較例1は、水溶性樹脂の製造にN-メタクリロイルアミノプロピル-N, N-ジメチルアミノオキシドを用いているため、水溶性樹脂の構造単位に水酸基を有していない。そのため、ダメージ毛でのシリコン油吸着量が低く、乾燥後のサラサラ感が劣っている。
- 2) 比較例2は、水溶性樹脂の製造にヒドロキシエチルアクリレートを用いているため、水溶性樹脂の構造単位にアミド結合を有していない。そのため、未処理毛、ダメージ毛とも泡立ち、すすぎ時のなめらかさ、乾燥後のサラサラ感、乾燥後の柔軟性、シリコン油吸着量が劣っている。
- 3) 比較例3は、水溶性樹脂としてアミド結合を有していないカチオン化ヒドロキシエチルセルロースを用いているため、未処理毛、ダメージ毛とも乾燥後の柔軟性が劣っている。
- 4) 比較例4(標準試料)は、樹脂を配合していないので本発明の水溶性樹脂を配合した毛髪化粧料に比べ未処理毛、ダメージ毛とも泡立ち、すすぎ時のなめらかさ、乾燥後のサラサラ感、乾燥後の柔軟性、シリコン油吸着量が劣っている。

## 【0060】

本発明の水溶性樹脂は、例えば、アニオン界面活性剤を主成分とする毛髪化粧料に用いた場合、この毛髪化粧料で処理された毛髪に、濯ぎの際の良好な指通り性、乾燥後のなめらかさ、サラサラ感、柔軟性等のコンディショニング効果を与える水溶性樹脂が提供され、本発明の工業的価値は顕著である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アニオン界面活性剤を主成分とする毛髪化粧料に添加したときに、この毛髪化粧料で処理された毛髪に、濯ぎの際の良好な指通り性、乾燥後のなめらかさ、サラサラ感等のコンディショニング効果を与える水溶性樹脂を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表わされる水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体(A)とカチオン性基を有するビニル系単量体(B)とを含む単量体混合物の共重合体に相当する構造を有する水溶性樹脂。



(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}^2$ は水素原子または炭素原子数1～4のアルキル基、ヒドロキシアルキル基を表す。 $a$ は1～4の整数を表す。)

【選択図】 なし



特願 2 0 0 4 - 0 3 2 2 0 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 9 6 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号

氏 名

三菱化学株式会社